

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07F 15/06, 15/02, 19/00, C08G 65/10, B01J 27/26		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/16775 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. April 1999 (08.04.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06154 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. September 1998 (28.09.98) (30) Prioritätsdaten: 197 42 978.5 29. September 1997 (29.09.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). LARBIG, Harald [DE/DE]; Gartenstrasse 24, D-67063 Ludwigshafen (DE). LORENZ, Reinhard [DE/DE]; Mühlweg 44, D-67117 Limburgerhof (DE). JUNGE, Dieter [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 38, D-67227 Frankenthal (DE). GEHRER, Eugen [AT/DE]; Londoner Ring 2, D-67069 Ludwigshafen (DE). TREULING, Ulrich [DE/DE]; Melibokusstrasse 24, D-64625 Bensheim (DE). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter, Bardelite et al, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(54) Title: MULTI-METAL CYANIDE COMPLEXES AS CATALYSTS (54) Bezeichnung: MULTIMETALLCYANIDKOMPLEXE ALS KATALYSATOREN (57) Abstract The invention relates to a crystalline multi-metal cyanide complex of general formula (I) $M^1_a[M^2(CN)_bL^1_c]_d \cdot e(M^1_fX_g) \cdot hL^2 \cdot iH_2O$, in which M^1 represents at least one element from the group comprised of Zn(II), Fe(II), Co(III), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(IV), V(V), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) and Cr(III). M^2 represents at least one element from the group comprised of Fe(II), Fe(III), Co(III), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Rh(III), Ru(II), V(IV), V(V), Co(II) and Cr(II). L^1 represents at least one ligand from the group comprised of cyanide, carbonyl, cyanate, isocyanate, nitrile, thiocyanate and nitrosyl. X represents one formate anion, acetate anion or propionate anion. L^2 represents one ligand which is mixable with water and from the group comprised of alcohols, aldehydes, ketones, ethers, polyethers, esters, urea derivatives, amides, nitriles and sulfides. a, b, c, d, e, f, g, h, i are whole numbers, whereby a, b, c and d are selected such that the electroneutrality condition is fulfilled and f and g are selected such that the electroneutrality condition is also fulfilled. According to the invention, the inventive complex has x-ray diffractogram reflexes at determined d-values and can be used as a catalyst. (57) Zusammenfassung Ein kristalliner Multimetallcyanidkomplex der allgemeinen Formel (I) $M^1_a[M^2(CN)_bL^1_c]_d \cdot e(M^1_fX_g) \cdot hL^2 \cdot iH_2O$, in der M^1 mindestens ein Element aus der Gruppe, bestehend aus Zn(II), Fe(II), Co(III), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(IV), V(V), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) und Cr(III), ist, M^2 mindestens ein Element aus der Gruppe, bestehend aus Fe(II), Fe(III), Co(III), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Rh(III), Ru(II), V(IV), V(V), Co(II) und Cr(II), ist, L^1 mindestens ein Ligand aus der Gruppe, bestehend aus Cyanid, Carbonyl, Cyanat, Isocyanat, Nitril, Thiocyanat und Nitrosyl, ist, X ein Formiatanion, Acetat anion oder Propionatanion, L^2 mindestens ein mit Wasser mischbarer Ligand aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Harnstoffderivaten, Amiden, Nitrilen und Sulfiden, ist, a, b, c, d, e, f, g, h, i, ganze Zahlen sind, wobei, a, b, c und d so gewählt sind, daß die Elektroneutralitätsbedingung erfüllt ist, und f und g so gewählt sind, daß die Elektroneutralitätsbedingung erfüllt ist, dessen Röntgendiffraktogramm Reflexe bei bestimmten d-Werten aufweist, kann als Katalysator eingesetzt werden.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CN	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

Multimetallcyanidkomplexe als Katalysatoren

10 Die Erfindung betrifft kristalline Multimetallcyanidkomplexe, Gemische daraus, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Katalysator und ein Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen unter Verwendung dieses Katalysators.

15 Für die Herstellung von Polyurethanschäumen mit einer breiten Palette von Eigenschaften sind maßgeschneiderte Polyetherpolyole erforderlich. Beispielsweise werden hochmolekulare Polyole für Weichschäume und kürzerkettige Polyole für Hartschäume verwendet.

20 Die Herstellung von Polyetherpolyolen erfolgt in der Regel aus Alkylenoxiden in Gegenwart eines Starters unter Einsatz unterschiedlicher Katalysatoren, wie Basen, hydrophobierter Doppelschichthydroxide, saurer oder lewis-saurer Systeme, metallorganischer Verbindungen oder Multimetallcyanidkomplex-Verbindungen.

25

Von zunehmendem ökonomischen Interesse sind langkettige Polyetherpolyole, die einen niedrigen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen aufweisen. Zur Herstellung solcher Polyetherpolyole mit niedrigen Gehalten an ungesättigten Bestandteilen haben sich insbesondere Multimetallcyanidkomplex-Verbindungen als

30 Katalysatoren bewährt.

Multimetallcyanidkomplex-Katalysatoren sind an sich bekannt. Dabei handelt es sich in der Regel um röntgenographisch schlecht charakterisierbare, wenig kristalline und zum Teil auch röntgenamorphe Verbindungen oder um kristalline

35 Doppelmetallcyanide, die eine kubische Struktur besitzen.

In der EP-A-0 654 302 sind verbesserte Doppelmetallcyanidkomplex-Katalysatoren beschrieben. Es werden insbesondere Zinkhexacyanocobaltat-Katalysatoren aufgeführt, die zur Polymerisation von Epoxiden eingesetzt werden.

5

In der EP-A-0 743 093 sind hochaktive Doppelmetallcyanidkomplex-Katalysatoren beschrieben. Die beschriebenen Katalysatoren sind im wesentlichen amorph und basieren auf Zinkhexacyanocobaltat. Sie werden zur Polymerisation von Epoxiden eingesetzt.

10

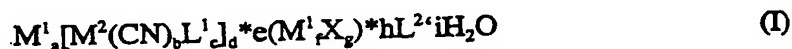
In der EP-A-0 755 716 sind hochaktive Doppelmetallcyanidkomplex-Katalysatoren beschrieben. Sie sind im wesentlichen kristallin und basieren auf Zinkhexacyanocobaltat-Komplexen.

15 Doppelmetallcyanid-Katalysatoren werden für die Polymerisation von Epoxiden als geeignet betrachtet, wenn sie entweder amorph sind, wobei sie mehr als 0,2 Mol Metallsalz pro Mol Doppelmetallcyanid enthalten, oder kristallin sind, wobei sie weniger als 0,2 Mol Metallsalz pro Mol Doppelmetallcyanid enthalten.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Multimetallcyanidkomplexen, die weitgehend oder vollständig kristallin sind und als Katalysatoren eine hohe Aktivität aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Bereitstellung von kristallinen

25 Multimetallcyanidkomplexen der allgemeinen Formel (I)



in der

30

M^1 mindestens ein Element aus der Gruppe bestehend aus Zn(II), Fe(II),

Co(III), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI),
Al(III), V(IV), V(V), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II), und Cr(III) ist,

5 M^2 mindestens ein Element aus der Gruppe, bestehend aus Fe(II), Fe(III),
Co(III), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Rh(III), Ru(II), V(IV), V(V),
Co(II) und Cr(II) ist,

L^1 mindestens ein Ligand aus der Gruppe, bestehend aus Cyanid,
Carbonyl, Cyanat, Isocyanat, Nitril, Thiocyanat und Nitrosyl ist,

10

X ein Formiatanion, Acetatanion oder Propionatanion ist,

L^2 mindestens ein mit Wasser mischbarer Ligand aus der Gruppe,
bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern,
15 Estern, Harnstoffderivaten, Amiden, Nitrilen und Sulfiden ist,

a, b, c, d, e, f, g, h, i ganze Zahlen sind, wobei

a, b, c und d so gewählt sind, daß die Elektroneutralitätsbedin-
gung erfüllt ist, und

20 f und g so gewählt sind, daß die Elektroneutralitätsbedingung erfüllt ist,
dessen Röntgendiffraktogramm Reflexe bei mindestens den d-Werten

25 $6,10 \text{ \AA} \pm 0,04 \text{ \AA}$
 $5,17 \text{ \AA} \pm 0,04 \text{ \AA}$
 $4,27 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$
 $3,78 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$
 $3,56 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$
 $3,004 \text{ \AA} \pm 0,007 \text{ \AA}$
 $2,590 \text{ \AA} \pm 0,006 \text{ \AA}$
30 $2,354 \text{ \AA} \pm 0,004 \text{ \AA}$
 $2,263 \text{ \AA} \pm 0,004 \text{ \AA}$

aufweist, wenn X ein Formiatanion ist,

35 dessen Röntgendiffraktogramm Reflexe bei mindestens den d-Werten

	5,20 Å ± 0,02 Å
	4,80 Å ± 0,02 Å
5	3,75 Å ± 0,02 Å
	3,60 Å ± 0,02 Å
	3,46 Å ± 0,01 Å
	2,824 Å ± 0,008 Å
	2,769 Å ± 0,008 Å
10	2,608 Å ± 0,007 Å
	2,398 Å ± 0,006 Å

15 aufweist, wenn X ein Acetatanion ist,
und dessen Röntgendiffraktogramm Reflexe bei mindestens den d-Werten

	5,59 Å ± 0,05 Å
20	5,40 Å ± 0,04 Å
	4,08 Å ± 0,02 Å
	3,94 Å ± 0,02 Å
	3,76 Å ± 0,02 Å
	3,355 Å ± 0,008 Å
25	3,009 Å ± 0,007 Å
	2,704 Å ± 0,006 Å
	2,381 Å ± 0,004 Å

30 aufweist, wenn X ein Propionatanion ist.

Dabei weisen die Multimetallcyanidkomplexe vorzugsweise die vorstehenden d-Werte als hauptsächlich auftretende Werte auf.

Vorzugsweise treten mindestens die nachstehenden d-Werte auf. Insbesondere
35 besitzen die d-Werte die nachstehenden relativen Intensitäten I_{rel} , die auf den jeweils stärksten Reflex im Spektrum (=100%) bezogen sind

wenn X ein Formiatanion ist:

40

	8,42 Å ± 0,04 Å	(I _{rel} = 7)
	6,10 Å ± 0,04 Å	(I _{rel} = 40)
	5,16 Å ± 0,04 Å	(I _{rel} = 100)
	4,26 Å ± 0,02 Å	(I _{rel} = 80)
5	3,78 Å ± 0,02 Å	(I _{rel} = 50)
	3,55 Å ± 0,02 Å	(I _{rel} = 60)
	3,27 Å ± 0,01 Å	(I _{rel} = 15)
	3,213 Å ± 0,008 Å	(I _{rel} = 5)
	3,053 Å ± 0,008 Å	(I _{rel} = 15)
10	3,004 Å ± 0,007 Å	(I _{rel} = 50)
	2,828 Å ± 0,006 Å	(I _{rel} = 17)
	2,590 Å ± 0,006 Å	(I _{rel} = 30)
	2,449 Å ± 0,004 Å	(I _{rel} = 23)
	2,375 Å ± 0,004 Å	(I _{rel} = 10)
15	2,354 Å ± 0,004 Å	(I _{rel} = 25)
	2,263 Å ± 0,004 Å	(I _{rel} = 34)
	2,184 Å ± 0,004 Å	(I _{rel} = 10)
	2,137 Å ± 0,004 Å	(I _{rel} = 22)
	2,115 Å ± 0,004 Å	(I _{rel} = 17)
20	1,891 Å ± 0,004 Å	(I _{rel} = 20)
	1,846 Å ± 0,004 Å	(I _{rel} = 26)
	1,807 Å ± 0,004 Å	(I _{rel} = 22)
	1,727 Å ± 0,004 Å	(I _{rel} = 22)
25	wenn X ein Acetat anion ist:	
	8,45 Å ± 0,04 Å	(I _{rel} = 4)
	6,40 Å ± 0,04 Å	(I _{rel} = 2)
	6,16 Å ± 0,04 Å	(I _{rel} = 7)
30	5,60 Å ± 0,04 Å	(I _{rel} = 5)
	5,20 Å ± 0,02 Å	(I _{rel} = 100)
	5,01 Å ± 0,02 Å	(I _{rel} = 3)
	4,80 Å ± 0,02 Å	(I _{rel} = 45)
	4,72 Å ± 0,02 Å	(I _{rel} = 7)
35	4,23 Å ± 0,02 Å	(I _{rel} = 7)
	4,11 Å ± 0,02 Å	(I _{rel} = 5)
	4,05 Å ± 0,02 Å	(I _{rel} = 4)
	3,91 Å ± 0,02 Å	(I _{rel} = 9)
	3,75 Å ± 0,02 Å	(I _{rel} = 25)
40	3,60 Å ± 0,02 Å	(I _{rel} = 44)
	3,46 Å ± 0,01 Å	(I _{rel} = 42)
	3,34 Å ± 0,01 Å	(I _{rel} = 5)
	3,24 Å ± 0,01 Å	(I _{rel} = 6)
	3,09 Å ± 0,01 Å	(I _{rel} = 5)
45	2,824 Å ± 0,008 Å	(I _{rel} = 13)
	2,769 Å ± 0,008 Å	(I _{rel} = 15)

5	2,703 Å ± 0,008 Å	(I _{rel} = 5)
	2,608 Å ± 0,007 Å	(I _{rel} = 40)
	2,398 Å ± 0,006 Å	(I _{rel} = 16)
	2,254 Å ± 0,006 Å	(I _{rel} = 16)
	2,037 Å ± 0,006 Å	(I _{rel} = 14)
	1,876 Å ± 0,004 Å	(I _{rel} = 13)

und wenn X ein Propionatanion ist:

10	10,10 Å ± 0,1 Å	(I _{rel} = 12)
	5,59 Å ± 0,05 Å	(I _{rel} = 45)
	5,40 Å ± 0,04 Å	(I _{rel} = 100)
	5,03 Å ± 0,04 Å	(I _{rel} = 4)
15	4,71 Å ± 0,02 Å	(I _{rel} = 5)
	4,08 Å ± 0,02 Å	(I _{rel} = 22)
	4,03 Å ± 0,02 Å	(I _{rel} = 5)
	3,94 Å ± 0,02 Å	(I _{rel} = 30)
	3,76 Å ± 0,02 Å	(I _{rel} = 32)
20	3,355 Å ± 0,008 Å	(I _{rel} = 15)
	3,260 Å ± 0,008 Å	(I _{rel} = 7)
	3,009 Å ± 0,007 Å	(I _{rel} = 17)
	2,930 Å ± 0,008 Å	(I _{rel} = 7)
	2,804 Å ± 0,006 Å	(I _{rel} = 8)
	2,704 Å ± 0,006 Å	(I _{rel} = 24)
25	2,515 Å ± 0,004 Å	(I _{rel} = 5)
	2,38 Å ± 0,004 Å	(I _{rel} = 21)
	2,311 Å ± 0,004 Å	(I _{rel} = 18)

30 Die Bestimmung der Röntgendiffraktogramme erfolgte dabei bei einer Wellenlänge von 1,5406 Å bei Raumtemperatur. Entsprechende Röntgendiffraktogramme sind in den beigefügten Zeichnungen in Figur 1 für X = Formiat in den Figuren 2 bis 4 für X = Acetat und in Figur 5 für X = Propionat dargestellt. Sie sind in den Beispielen näher erläutert.

35

Die Erfindung betrifft ebenso kristalline Multimetallcyanidkomplexe der allgemeinen Formel (I) mit den vorstehend angegebenen Bedeutungen der Komponenten, wobei X ein Acetatanion ist, deren Röntgendiffraktogramme Reflexe zeigen, die einer monoklinen Elementarzelle mit den Gitterparametern

40 a = 12,38 Å ± 0,05 Å,

$b = 7,50 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}$, $c = 8,49 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 94,5^\circ \pm 0,5^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ entsprechen. Vorzugsweise zeigen sie dabei die vorstehend aufgeführten Reflexe mit den angegebenen relativen Intensitäten I_{rel} .

5 Die erfindungsgemäßen Multimetallcyanidkomplexe können in teilweise, überwiegend oder vollständig kristalliner Form erhalten werden. Die Erfindung betrifft auch ein Gemisch aus Multimetallcyanidkomplexen der allgemeinen Formel (I) mit den vorstehend angegebenen Bedeutungen für M^1 , M^2 , L^1 , X , L^2 , a , b , c , d , e , f , g , h , i , wobei mindestens 20 Gew.-% des Gemisches aus den
10 vorstehend beschriebenen kristallinen Komplexen bestehen. Besonders bevorzugt bestehen mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-%, speziell mindestens 95 Gew.-% des Gemisches aus den vorstehend aufgeführten kristallinen Komplexen. Vorzugsweise liegt dabei nur jeweils ein Rest im Gemisch vor, das heißt X ist ein Formiat-, Acetat- oder Propionatanion.

15

Unter den kristallinen Multimetallcyanidkomplexen der allgemeinen Formel (I) sind solche bevorzugt, die folgende Merkmale aufweisen:

M^1 und M^2 können gleich oder voneinander verschieden sein. Es kann sich jeweils
20 um Gemische von Elementen oder vorzugsweise um ein Element handeln.

M^1 ist ein Element aus der Gruppe, bestehend aus Zn(II) , Fe(II) , Ni(II) , Mn(II) oder Co(II) , besonders bevorzugt Zn(II) .

25 M^2 ist mindestens ein Element aus der Gruppe, bestehend aus Co(III) , Fe(III) , Mn(III) , Rh(III) , Ir(III) , Co(II) , Fe(II) , besonders bevorzugt sind Co(III) , Fe(III) , Rh(III) , Ir(III) , Mn(III) ,

L^1 ist mindestens ein Ligand aus der Gruppe, bestehend aus Cyanid, Nitrosyl,
30 Carbonyl, Cyanat, besonders bevorzugt Cyanid, Nitrosyl,

L² ist mindestens ein mit Wasser mischbarer Ligand aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Ketonen, Ethern, Polyethern und Estern sowie Mischungen davon, bevorzugt Alkoholen, Ethern, Polyethern und Mischungen davon.

5

Bevorzugte Werte für b und c sind b = 6, c = 0.

Besonders bevorzugt weisen die Komplexe eines oder mehrere, insbesondere alle der nachstehenden Merkmale auf:

10

- M¹ = Zn (II)
 - M² = Co (III), Fe(III)
 - L¹ = CN
 - L² = tert.-Butanol
- 15 - h oder i können gleich null sein.

Die erfindungsgemäßen Multimetallcyanidkomplexe oder Gemische sind herstellbar durch Umsetzung von Cyanometallat-Wasserstoffsäuren mindestens eines Elements M² aus der Gruppe, bestehend aus

- 20 Fe(II), Fe(III), Co(III), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Rh(III), Ru(II), V(IV), V(V), Co(II) und Cr(II),

mit Formiaten, Acetaten oder Propionaten mindestens eines Elements M¹ aus der Gruppe, bestehend aus

- 25 Zn(II), Fe(II), Co(III), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(IV), V(V), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II), und Cr(III)

in Gegenwart mindestens eines mit Wasser mischbaren Liganden L² aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Harnstoffderivaten, Amidinen, Nitrilen und Sulfiden.

- 30 Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß die kristallinen und hochaktiven Doppelmetallcyanidkomplexe durch Umsetzung von Cyanometallatwasserstoff-

säuren mit Metallcarboxylaten in Gegenwart eines mit Wasser mischbaren organischen und Heteroatome enthaltenden Liganden herstellbar sind.

Dabei wird beispielsweise $H_3[Co(CN)_6] \cdot nH_2O$ als Cyanometallat-Wasserstoffsäure
5 eingesetzt. Die Metallformiate, Metallacetate oder Metallpropionate, vorzugsweise Zinkformiat, Zinkacetat oder Zinkpropionat können auch aus anderen Metallsalzen erhalten werden.

Cyanometallat-Wasserstoffsäuren sind Verbindungen, die in wäßriger Lösung sehr
10 gut handhabbar sind. Zur Herstellung von Cyanometallat-Wasserstoffsäuren sind mehrere Verfahren bekannt. Beispielsweise können sie ausgehend vom Alkalicyanometallat über das Silbercyanometallat hergestellt werden, vergleiche W. Klemm et al., Z. Anorg. Allg. Chem. 308, 179 (1961). Ferner können Alkali- oder Erdalkalicyanometallate mit Hilfe eines sauren Ionentauschers in die
15 Cyanometallat-Wasserstoffsäure umgewandelt werden, siehe F. Hein, H. Lilie, Z. Anorg. Allg. Chem. 270, 45 (1952), A. Ludi et al., Helv. Chim. Acta 50, 2035 (1967). Weitere Synthesemöglichkeiten sind in G. Brauer (Herausgeber) "Handbuch der präparativen anorganischen Chemie", Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981 aufgeführt. Bevorzugt ist die Umsetzung von Alkali- oder
20 Erdalkalicyanometallaten an sauren Ionentauschern. Bei der Verwendung eines sauren Ionentauschers erhält man wäßrige Cyanometallat-Wasserstoffsäurelösungen, die sofort weiterverarbeitet oder auch gelagert werden können. Bei längerer Lagerungszeit sollten dabei die Cyanometallat-Wasserstoffsäurelösungen in lichtundurchlässigen Behältnissen aufbewahrt
25 werden. Bei direkter Weiterverarbeitung der frisch hergestellten Cyanometallat-Wasserstoffsäurelösungen kann dies vernachlässigt werden.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Komplexe sollte der Anteil der Cyanometallat-Wasserstoffsäure in der Lösung, bezogen auf die Gesamtmenge an
30 Cyanometallat-Komplexen, mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% betragen.

Der Anteil an Alkalicyanometallat sollte also unter 50 Gew.-%, vorzugsweise unter 20 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 10 Gew.-% liegen.

- 5 Vorzugsweise wird das Formiat, Acetat oder Propionat mindestens eines Elements M^1 im Überschuß gegenüber der Cyanometallat-Wasserstoffsäure eingesetzt. Bevorzugt sind molare Verhältnisse des Metallions zur Cyanometallat-Komponente von 1,1 bis 7,0, besonders bevorzugt von 1,2 bis 5,0, insbesondere von 1,3 bis 3,0. Dabei kann die Cyanometallat-Wasserstoffsäurelösung zur
10 Metallsalzlösung gegeben werden. Vorzugsweise wird jedoch die Metallsalzlösung zur Cyanometallat-Wasserstoffsäurelösung gegeben.

- Nach der Vereinigung der Metallsalzlösung mit der Cyanometallat-Wasserstoffsäurelösung wird zur entstehenden Suspension eine mit Wasser mischbare
15 organische Komponente gegeben, die Heteroatome enthält (Ligand L^2).

- Der Ligand L^2 wird vorzugsweise nach Vereinigung der Metallsalzlösung mit der Cyanometallat-Wasserstoffsäurelösung zur entstehenden Suspension gegeben, er kann jedoch auch in eine oder beide der Eduktlösungen gegeben werden. In
20 diesem Fall wird er vorzugsweise der Cyanometallat-Wasserstoffsäurelösung zugesetzt.

- Die mit dem Liganden L^2 behandelten Multimetallcyanidkomplexe werden nach der Synthese entweder abfiltriert oder abzentrifugiert, vorzugsweise filtriert. Die
25 so erhaltenen Festkörper werden unter milden Bedingungen getrocknet, wobei vorzugsweise unter schwach vermindertem Druck gearbeitet wird.

- Die so erhaltenen Doppelmetallcyanidkomplexe sind in der Regel gut kristallin. Sie fallen in der Regel als mehrphasige, kristalline Pulver an. Es ist dabei
30 möglich, die vorstehend aufgeführten kristallinen Multimetallcyanidkomplexe im wesentlichen rein oder vollständig rein darzustellen. Dabei ergeben sich im

Röntgendiffraktogramm unter anderem die vorstehend aufgeführten Reflexe. Die Abweichungen der d-Werte sind durch die Art und Menge des jeweils verwendeten Liganden L^2 bedingt. Dies hat auch einen Einfluß auf die relativen Intensitäten der Reflexe.

5

In den Multimetallcyanidkomplexen beträgt der Anteil der vorstehend beschriebenen kristallinen (Aktiv)phase vorzugsweise mindestens 20%, besonders bevorzugt mindestens 50%, insbesondere mindestens 90%, speziell mindestens 95%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Multimetallcyanidkomplexe. Als weitere

10 Phasen können weitere kristalline oder amorphe doppelmetallcyanidhaltige Phasen vorliegen. Bevorzugt enthalten die Komplexe jedoch keine weiteren Phasen.

Die Komplexe oder Gemische können als Katalysatoren oder zur Herstellung von gegebenenfalls geträgerten Katalysatoren verwendet werden.

15

Der Katalysator umfaßt dabei die vorstehenden Komplexe, gegebenenfalls auf einem Träger. Diese Katalysatoren können insbesondere zur Alkoxylierung von Verbindungen, die aktive Wasserstoffatome aufweisen, mit Alkylenoxiden eingesetzt werden. Als Alkylenoxide kommen dabei vorzugsweise Ethylenoxid,

20 Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht. Aktive Wasserstoffatome liegen beispielsweise in Hydroxylgruppen oder primären und sekundären Aminogruppen vor.

Vorzugsweise werden die Katalysatoren in einem Verfahren zur Herstellung von
25 Polyetherpolyolen durch Umsetzung von Diolen oder Polyolen mit Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Gemischen davon eingesetzt. Aufgrund ihrer hohen Aktivität kann die Menge an Multimetallcyanidkomplexen gering gehalten werden. Vorzugsweise beträgt der Anteil, bezogen auf die Masse an zu erzeugendem Produkt, weniger als 0,5 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind Anteile
30 von weniger als 500 ppm, insbesondere weniger als 250 ppm.

Die Diole oder Polyole können dabei bereits Alkylenoxidgruppen enthalten. Beispielsweise kann als Diol ein Oligopropylenglykol eingesetzt werden, das durch eine alkalisch katalysierte Umsetzung von Dipropylenglykol mit Propylenoxid erhalten wird.

5

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele

10 Herstellung der Multimetalcyanidkomplexe

Beispiel 1a

400 ml stark saurer Ionenaustauscher (K2431 von Bayer) werden zweimal mit 180 g HCl (37% HCl-Gehalt) regeneriert und danach mit Wasser solange gewaschen, bis der Ablauf neutral ist. Danach gibt man eine Lösung von 46,6 g $K_3[Co(CN)_6]$

- 15 in 130 ml Wasser auf die Austauschersäule. Die Säule wird danach solange eluiert, bis der Ablauf wieder neutral ist. Das Co:K-Verhältnis im gewonnenen Eluat war größer 10:1. Die Menge an gewonnenem Eluat betrug 647 g.

Beispiel 1b (Acetat)

- 20 323 g Eluat aus Beispiel 1a werden auf 40°C temperiert, und unter Rühren wird eine Lösung von 20,0 g Zn(II)-Acetat-Dihydrat in 70 g Wasser dazugegeben. Danach werden 69,1 g tert.-Butanol unter Rühren zugegeben, und die Suspension wird bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wird der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 100 ml tert.-Butanol gewaschen. Der so behandelte Festkörper
- 25 wird bei Raumtemperatur getrocknet. Von dem getrockneten Feststoff wurde ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen (siehe Figur 2). Das Diffraktogramm zeigt die reine Aktivphase.

Beispiel 2a

- 30 400 ml stark saurer Ionenaustauscher (K2431 von Bayer) werden zweimal mit 180

g HCl (37% HCl-Gehalt regeneriert und danach mit Wasser solange gewaschen, bis der Ablauf neutral ist. Danach gibt man eine Lösung von 40,4 g $K_3[Co(CN)_6]$ in 130 ml Wasser auf die Austauschersäule. Die Säule wird danach solange eluiert, bis der Ablauf wieder neutral ist. Das Co:K-Verhältnis im gewonnenen Eluat war größer 10:1. Die Menge an gewonnenem Eluat betrug 630 g.

Beispiel 2b (Acetat)

315 g Eluat aus Beispiel 2a werden auf 40°C temperiert, und unter Rühren wird eine Lösung von 20,0 g Zn(II)-Acetat-Dihydrat in 70 g Wasser dazugegeben.

10 Danach werden 69,1 g tert.-Butanol unter Rühren zugegeben, und die Suspension wird bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wird der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 100 ml tert.-Butanol gewaschen. Der so behandelte Festkörper wird bei Raumtemperatur getrocknet. Von dem getrockneten Feststoff wurde ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen (siehe Figur 3, C bedeutet Counts). Das

15 Diffraktogramm zeigt neben der Aktivphase noch Anteile einer kubischen Minoritätsphase.

Beispiel 3 (Acetat)

200 ml stark saurer Ionentauscher (K2431 von Bayer) werden zweimal mit 90 g HCl (37% HCl-Gehalt) regeneriert und danach mit Wasser solange gewaschen, bis der Ablauf neutral ist. Danach gibt man eine Lösung von 16,8 g $K_3[Co(CN)_6]$ in 50 ml Wasser auf die Austauschersäule. Die Säule wird danach solange eluiert, bis der Ablauf wieder neutral ist. Das Co:K-Verhältnis im gewonnenen Eluat war größer 10:1. Die 342 g Eluat werden auf 40°C temperiert, mit 34 g tert.-Butanol

25 versetzt und anschließend unter Rühren mit einer Lösung von 20,0 g Zn(II)-Acetat-Dihydrat in 70 ml Wasser versetzt. Die Suspension wird bei 40°C weitere 10 min gerührt und dann werden 35,1 g tert.-Butanol zugegeben und die Suspension bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wird der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 300 ml tert.-Butanol gewaschen. Der so behandelte

30 Festkörper wird bei Raumtemperatur getrocknet. Von dem getrockneten Feststoff

wurde ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen (siehe Figur 4). Das Diffraktogramm zeigt neben der Aktivphase keine weiteren Minoritätsphasen.

Beispiel 4a

- 5 400 ml stark saurer Ionenaustauscher (K2431 von Bayer) werden zweimal mit 180 g HCl (37% HCl-Gehalt) regeneriert und danach mit Wasser solange gewaschen, bis der Ablauf neutral ist. Danach gibt man eine Lösung von 30 g $K_3[Co(CN)_6]$ in 130 ml Wasser auf die Austauschersäule. Die Säule wird danach solange eluiert, bis der Ablauf wieder neutral ist. Das Co:K-Verhältnis im gewonnenen Eluat war
10 größer 10:1. Die Menge an gewonnenem Eluat betrug 625 g.

Beispiel 4b (Formiat)

- 20,4 g basischen Zinkcarbonats ($ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2 \cdot xH_2O$) (F.W. = 324,15 g/mol, Aldrich) gibt man mit 470 g Wasser und 14,5 g Ameisensäure zusammen
15 in ein Becherglas und rührt, bis sich das basische Zinkcarbonat vollständig aufgelöst hat und die CO_2 -Entwicklung abgeklungen ist. Die so erzeugte Zinkformiatlösung wird auf 60°C temperiert und mit 208 g Eluat aus Beispiel 4a unter Rühren versetzt. Danach werden 69,1 g tert.-Butanol unter Rühren
zugegeben, und die Suspension wird bei 60°C weitere 30 min gerührt. Danach
20 wird der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 100 ml tert.-Butanol gewaschen. Der so behandelte Festkörper wird bei Raumtemperatur getrocknet. Von dem getrockneten Feststoff wurde ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen (siehe Figur 1). Das Diffraktogramm zeigt die erzeugten Aktivphasen.

25 Beispiel 5a

- 400 ml stark saurer Ionenaustauscher (K2431 von Bayer) werden zweimal mit 180 g HCl (37% HCl-Gehalt) regeneriert und danach mit Wasser solange gewaschen, bis der Ablauf neutral ist. Danach gibt man eine Lösung von 30 g $K_3[Co(CN)_6]$ in 130 ml Wasser auf die Austauschersäule. Die Säule wird danach solange eluiert,
30 bis der Ablauf wieder neutral ist. Das Co:K-Verhältnis im gewonnenen Eluat war

größer 10:1. Die Menge an gewonnenem Eluat betrug 576 g.

Beispiel 5b (Propionat)

20,4 g basischen Zinkcarbonats ($\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn(OH)}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (F.W. = 324,15 g/mol, Aldrich) gibt man mit 900 g Wasser und 25 g Propionsäure zusammen in ein Becherglas und rührt, bis sich das basische Zinkcarbonat vollständig aufgelöst hat und die CO_2 -Entwicklung abgeklungen ist. Die so erzeugte Zinkpropionatlösung wird auf 40°C temperiert und mit 192 g Eluat aus Beispiel 5a unter Rühren versetzt. Danach werden 69,1 g tert.-Butanol unter Rühren zugegeben, und die Suspension wird bei 40°C weitere 30 min gerührt. Danach wird der Feststoff abgesaugt und auf dem Filter mit 100 ml tert.-Butanol gewaschen. Der so behandelte Festkörper wird bei Raumtemperatur getrocknet. Von dem getrockneten Feststoff wurde ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen (siehe Figur 5). Das Diffraktogramm zeigt die erzeugten Aktivphasen.

15

Synthese von Polyetherpolyolen

In den nachstehenden Beispielen 6 bis 10 wird als Starter ein Oligopropylenglykol benutzt, das durch eine alkalisch katalysierte Umsetzung von Dipropylenglykol mit Propylenoxid bei 105°C erhalten wurde. Dieses Oligopropylenglykol wurde mittels eines Magnesiumsilikates vom Katalysator befreit (OH-Zahl: 280 mg KOH/g; ungesättigte Bestandteile: 0,003 meq/g, Na, K: kleiner 1 ppm).

Beispiel 6 - Synthese von Polyetherpolyol mit dem Katalysator aus Beispiel 1
514 g eines Oligopropylenglykols werden mit 0,06 g des Katalysators aus Beispiel 1 (entsprechend 24 ppm bezogen auf das Fertigprodukt) in einem Rührautoklaven unter Stickstoffatmosphäre vermischt. Nach dem Evakuieren des Kessels werden bei 105°C 150 g Propylenoxid zudosiert. Das Anspringen der Reaktion wird an dem nach 22 min. einsetzenden Abfall des Druckes erkannt, der nach der Alkylenoxiddosierung zunächst 2,8 bar abs. beträgt. Nach dem vollständigem Abreagieren des Propylenoxides werden weitere 1.814 g Propylenoxid bei

derselben Temperatur so zugefahren, daß ein Druck von 1,8 bar nicht überschritten wird. Nach 54 min. ist die Dosierphase beendet. 20 min. nach Abschluß der Dosierphase ist die Abreaktion beendet, wie am Drucksignal zu erkennen ist.

5

Das erhaltene Polyetherol wird nicht filtriert. Es hat eine Hydroxylzahl von 56,3 mg KOH/g, einen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen von 0,0118 meq/g, einen Zinkgehalt von 8 ppm und einen Cobaltgehalt von 3 ppm.

10 Beispiel 7 - Synthese von Polyetherpolyol mit dem Katalysator aus Beispiel 2

519,5 eines Oligopropylenglykols werden mit 0,05 g des Katalysators aus Beispiel 2 (entsprechend 20 ppm bezogen auf das Fertigprodukt) in einem Rührautoklaven unter Stickstoffatmosphäre vermischt. Nach dem Evakuieren des Kessels werden bei 105°C 150 g Propylenoxid zudosiert. Das Anspringen der Reaktion wird an dem nach 30 min. einsetzenden Abfall des Druckes erkannt, der nach der Alkylenoxiddosierung zunächst 3,0 bar abs. beträgt. Nach dem vollständigen Abreagieren des Propylenoxides werden weitere 1.831,5 g Propylenoxid bei derselben Temperatur so zugefahren, daß ein Druck von 4,4 bar nicht überschritten wird. Nach 48 min. ist die Dosierphase beendet. 24 min. nach Abschluß der Dosierphase ist die Abreaktion beendet, wie am Drucksignal zu erkennen ist.

Das erhaltene Polyetherol wird nicht filtriert. Es hat eine Hydroxylzahl von 56,0 mg KOH/g, einen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen von 0,0125 meq/g, einen Zinkgehalt von 5 ppm und einen Cobaltgehalt von 3 ppm

Beispiel 8 - Synthese von Polyetherpolyol mit dem Katalysator aus Beispiel 3
516 g eines Oligopropylenglykols werden mit 0,25 g des Katalysators aus Beispiel 3 (entsprechend 100 ppm bezogen auf das Fertigprodukt) in einem Rührautoklaven unter Stickstoffatmosphäre vermischt. Nach dem Evakuieren des

Kessels werden bei 105°C 150 g Propylenoxid zudosiert. Das Anspringen der Reaktion wird an dem nach 26 min. einsetzenden Abfall des Druckes erkannt, der nach der Alkylenoxiddosierung zunächst 2,8 bar abs. beträgt. Nach dem vollständigen Abreagieren des Propylenoxides werden weitere 1.822 g

5 Propylenoxid bei derselben Temperatur so zugefahren, daß ein Druck von 2,8 bar nicht überschritten wird. Nach 52 min. ist die Dosierphase beendet. 14 min. nach Abschluß der Dosierphase ist die Abreaktion beendet, wie am Drucksignal zu erkennen ist.

- 10 Das erhaltene Polyetherol wird zweimal filtriert. Es hat eine Hydroxylzahl von 56,8 mg KOH/g, einen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen von 0,0121 meq/g, einen Zinkgehalt von 8 ppm und einen Cobaltgehalt von 4 ppm.

Beispiel 9 - Synthese von Oligopropylenglykol mit dem Katalysator aus

15 Beispiel 4

- 128 g eines Oligopropylenglykols werden mit 0,05 g des Katalysators aus Beispiel 4 (entsprechend 250 ppm bezogen auf das Fertigprodukt) in einem Autoklaven unter Stickstoffatmosphäre vermischt. Nach dem Evakuieren des Autoklaven werden bei 130°C 72 g Propylenoxid zudosiert. Das Anspringen der Reaktion
- 20 wird an dem nach 65 min. einsetzenden Abfall des Druckes erkannt, der nach der Alkylenoxiddosierung zunächst 8 bar abs. beträgt. Nach 30 min. zeigte konstanter Druckverlauf das vollständige Abreagieren des Propylenoxides an.

Beispiel 10 - Synthese von Polyetherpolyol mit dem Katalysator aus Beispiel 5

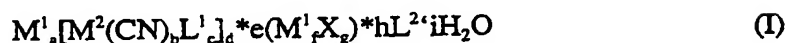
- 25 513 g des Oligopropylenglykols werden mit 0,25 g des Katalysators aus Beispiel 5 (entsprechend 100 ppm bezogen auf das Fertigprodukt) in einem Rührautoklaven unter Stickstoffatmosphäre vermischt. Nach dem Evakuieren des Kessels werden bei 105°C 150 g Propylenoxid zudosiert. Das Anspringen der Reaktion wird an dem nach 40 min. einsetzenden Abfall des Druckes erkannt, der nach der
- 30 Alkylenoxiddosierung zunächst 3,0 bar abs. beträgt. Nach dem vollständigen

Abreagieren des Propylenoxides werden weitere 1847 g Propylenoxid bei derselben Temperatur so zugefahren, daß ein Druck von 4,0 bar nicht überschritten wird. Nach 43 min. ist die Dosierphase beendet, 14 min. nach Abschluß der Dosierphase ist die Abreaktion beendet, wie am Drucksignal zu
5 erkennen ist.

Das erhaltene Polyetherol wird zweimal filtriert. Es hat eine Hydroxylzahl von 55,9 mg KOH/g, einen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen von 0,0432 meq/g, einen Zinkgehalt von 6 ppm und einen Cobaltgehalt von 3 ppm.

Patentansprüche

- 5 1. Kristalliner Multimetallcyanidkomplex der allgemeinen Formel (I)



in der

10

M^1 mindestens ein Element aus der Gruppe, bestehend aus Zn(II), Fe(II), Co(III), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(IV), V(V), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) und Cr(III), ist,

15

M^2 mindestens ein Element aus der Gruppe, bestehend aus Fe(II), Fe(III), Co(III), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Rh(III), Ru(II), V(IV), V(V), Co(II) und Cr(II), ist,

20

L^1 mindestens ein Ligand aus der Gruppe, bestehend aus Cyanid, Carbonyl, Cyanat, Isocyanat, Nitril, Thiocyanat und Nitrosyl, ist,

X ein Formiatanion, Acetatanion oder Propionatanion

25

L^2 mindestens ein mit Wasser mischbarer Ligand aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Harnstoffderivaten, Amiden, Nitrilen und Sulfiden, ist,

a, b, c, d, e, f, g, h, i ganze Zahlen sind, wobei

a, b, c und d so gewählt sind, daß die Elektroneutralitätsbedingung erfüllt

30

ist, und

f und g so gewählt sind, daß die Elektroneutralitätsbedingung erfüllt

ist,

dessen Röntgendiffraktogramm Reflexe bei mindestens den d-Werten

5	6,10 Å ± 0,04 Å
	5,17 Å ± 0,04 Å
	4,27 Å ± 0,02 Å
	3,78 Å ± 0,02 Å
	3,56 Å ± 0,02 Å
10	3,004 Å ± 0,007 Å
	2,590 Å ± 0,006 Å
	2,354 Å ± 0,004 Å
	2,263 Å ± 0,004 Å

15

aufweist, wenn X ein Formiatanion ist,

dessen Röntgendiffraktogramm Reflexe bei mindestens den d-Werten

20	5,20 Å ± 0,02 Å
	4,80 Å ± 0,02 Å
	3,75 Å ± 0,02 Å
	3,60 Å ± 0,02 Å
	3,46 Å ± 0,01 Å
25	2,824 Å ± 0,008 Å
	2,769 Å ± 0,008 Å
	2,608 Å ± 0,007 Å
	2,398 Å ± 0,006 Å

30

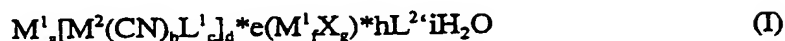
aufweist, wenn X ein Acetatanion ist,

und dessen Röntgendiffraktogramm Reflexe bei mindestens den d-Werten

35	5,59 Å ± 0,05 Å
	5,40 Å ± 0,04 Å
	4,08 Å ± 0,02 Å
	3,94 Å ± 0,02 Å
	3,76 Å ± 0,02 Å
40	3,355 Å ± 0,008 Å
	3,009 Å ± 0,007 Å
	2,704 Å ± 0,006 Å
	2,381 Å ± 0,004 Å

aufweist, wenn X ein Propionatanion ist.

5 2. Kristalliner Multimetallcyanidkomplex der allgemeinen Formel (I)



in der

10

M^1 mindestens ein Element aus der Gruppe, bestehend aus Zn(II), Fe(II), Co(III), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(IV), V(V), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II), und Cr(III) ist;

15

M^2 mindestens ein Element aus der Gruppe, bestehend aus Fe(II), Fe(III), Co(III), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Rh(III), Ru(II), V(IV), V(V), Co(II) und Cr(II) ist,

20

L^1 mindestens ein Ligand aus der Gruppe, bestehend aus Cyanid, Carbonyl, Cyanat, Isocyanat, Nitril, Thiocyanat und Nitrosyl ist,

X ein Acetatanion ist,

25

L^2 mindestens ein mit Wasser mischbarer Ligand aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Harnstoffderivaten, Amiden, Nitrilen und Sulfiden ist,

a, b, c, d, e, f, g, h, i ganze Zahlen sind, wobei

a, b, c und d

so gewählt sind, daß die Elektroneutralitätsbedingung erfüllt ist, und

30

f und g

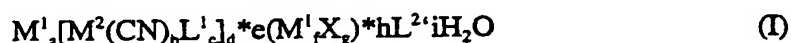
so gewählt sind, daß die Elektroneutralitätsbedingung erfüllt ist,

dessen Röntgendiffraktogramm Reflexe zeigt, die einer monoklinen Elementarzelle mit den Gitterparametern

$$a = 12,38 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}, b = 7,50 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA},$$

$$c = 8,49 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ, \beta = 94,5^\circ \pm 0,5^\circ, \gamma = 90^\circ \text{ entsprechen.}$$

3. Gemisch aus Multimetallcyanidkomplexen der allgemeinen Formel (I)



10

in der M^1 , M^2 , L^1 , X , L^2 , a , b , c , d , e , f , g , h , i die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

15

wobei mindestens 20 Gew.-% des Gemisches aus Komplexen bestehen, die die in Anspruch 1 angegebenen Reflexe zeigen, oder, wenn X ein Acetat anion ist, die in Anspruch 1 angegebenen Reflexe oder die in Anspruch 2 angegebenen Gitterparameter zeigen.

20

4. Multimetallcyanidkomplex der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, herstellbar durch Umsetzung von Cyanometallat-Wasserstoffsäuren mindestens eines Elements M^2 aus der Gruppe, bestehend aus Fe(II), Fe(III), Co(III), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Rh(III), Ru(II), V(IV), V(V), Co(II) und Cr(II),

25

mit Formiaten, Acetaten oder Propionaten mindestens eines Elements M^1 aus der Gruppe, bestehend aus

Zn(II), Fe(II), Co(III), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(IV), V(V), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II), und Cr(III),

30

in Gegenwart mindestens eines mit Wasser mischbaren Liganden L^2 aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Harnstoffderivaten, Amiden, Nitrilen und Sulfiden.

5. Komplex nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Cyanometallat-Wasserstoffsäuren aus Alkali- oder Erdalkalicyanometallaten durch Umsetzung an sauren Ionentauschern erhalten werden.
- 5 6. Komplex nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er eines oder mehrere der nachstehenden Merkmale aufweist:
- M^1 ist Zn(II)
 - M^2 ist Co (III) und/oder Fe (III)
 - 10 - L^1 ist CN
 - L^2 ist tert.-Butanol.
7. Verfahren zur Herstellung von Multimetallcyanidkomplexen nach einem der Ansprüche 1, 2, 4, 5 und 6 oder Gemischen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die in Anspruch 4 und gegebenenfalls die in
- 15 Anspruch 5 angegebenen Verfahrensschritte durchführt.
8. Verwendung von Komplexen nach einem der Ansprüche 1, 2, 4, 5 und 6 oder Gemischen nach Anspruch 3 als Katalysatoren oder zur Herstellung von
- 20 gegebenenfalls geträgerten Katalysatoren.
9. Katalysator, umfassend Komplexe nach einem der Ansprüche 1, 2, 4, 5 und 6 oder Gemische nach Anspruch 3, gegebenenfalls auf einem Träger.
- 25 10. Verwendung von Katalysatoren nach Anspruch 9 zur Alkoxylierung von Verbindungen, die aktive Wasserstoffatome aufweisen, mit Alkylenoxiden.
11. Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Umsetzung von Diolen oder Polyolen mit Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder
- 30 Gemischen davon, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators gemäß Anspruch 9 durchgeführt wird.

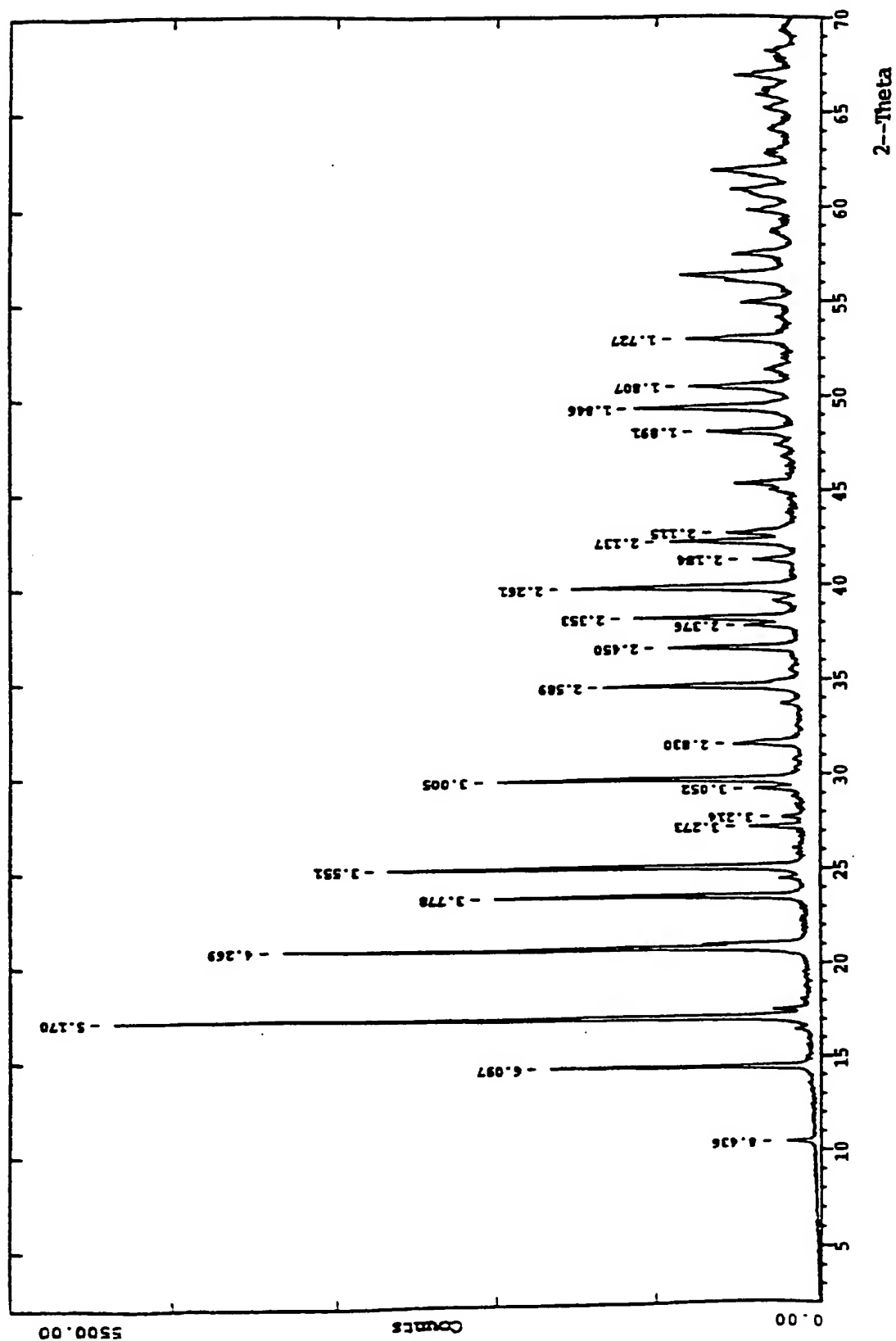


FIG. 1

2/5

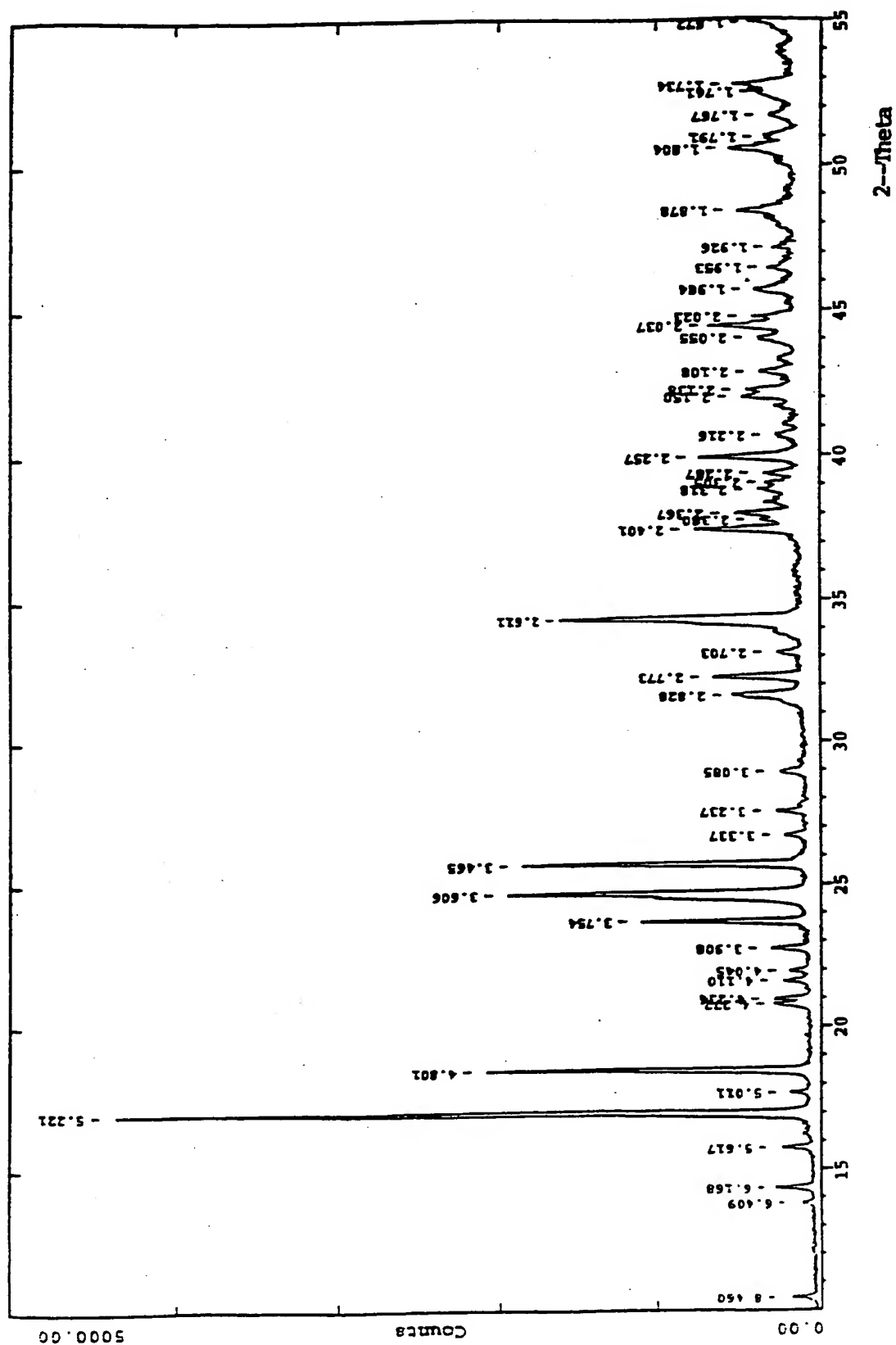


FIG. 2

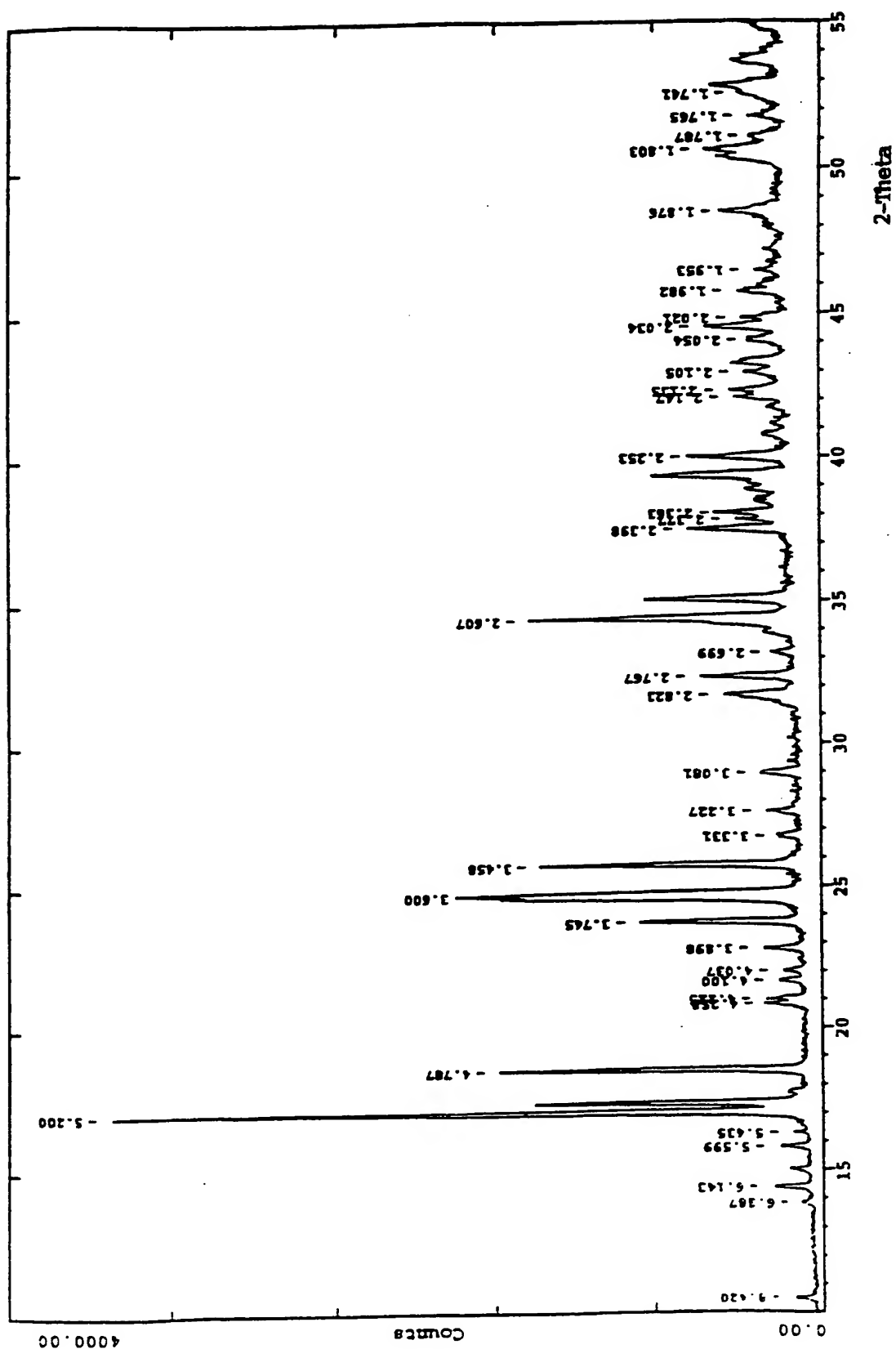


FIG. 3

4/5

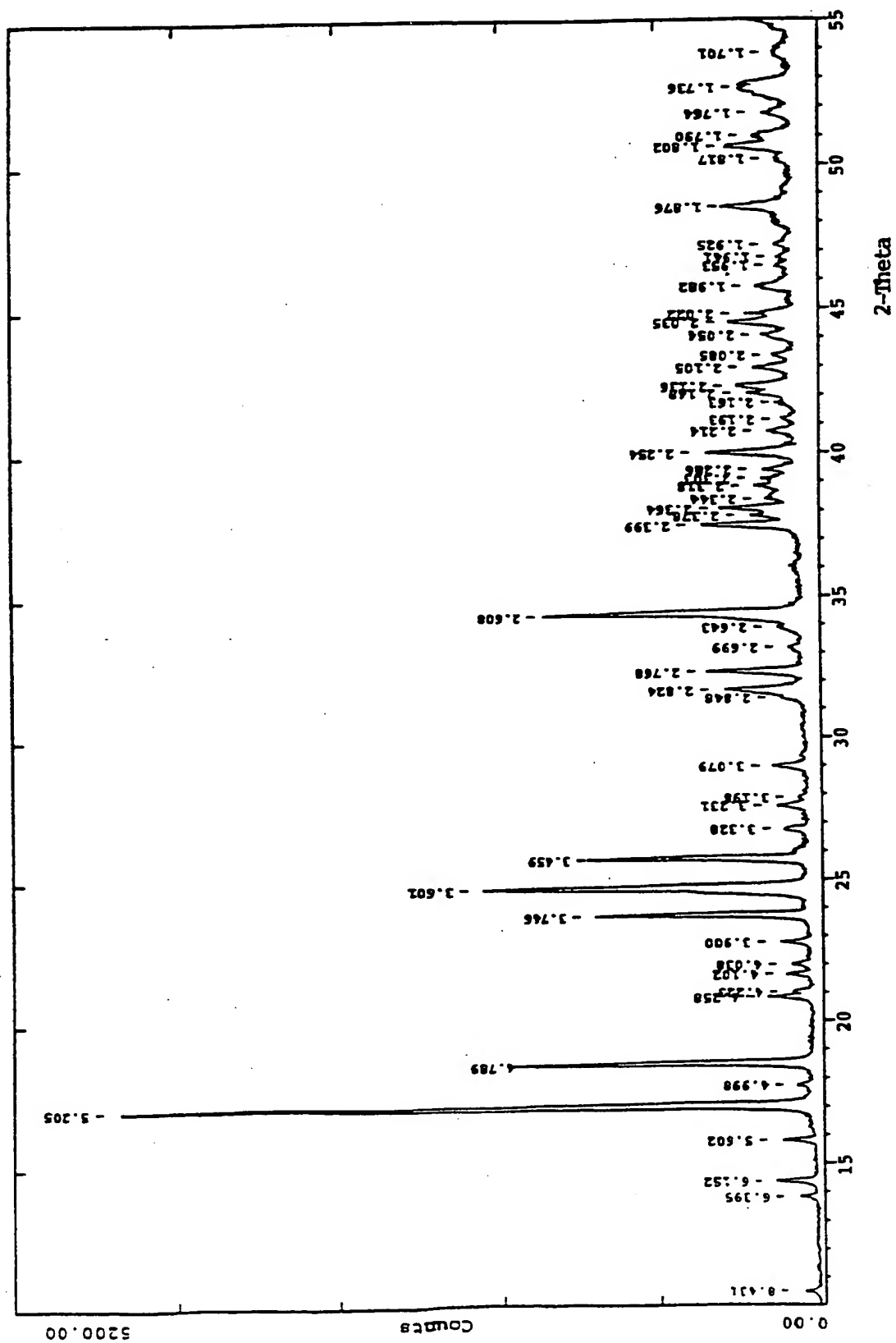


FIG. 4

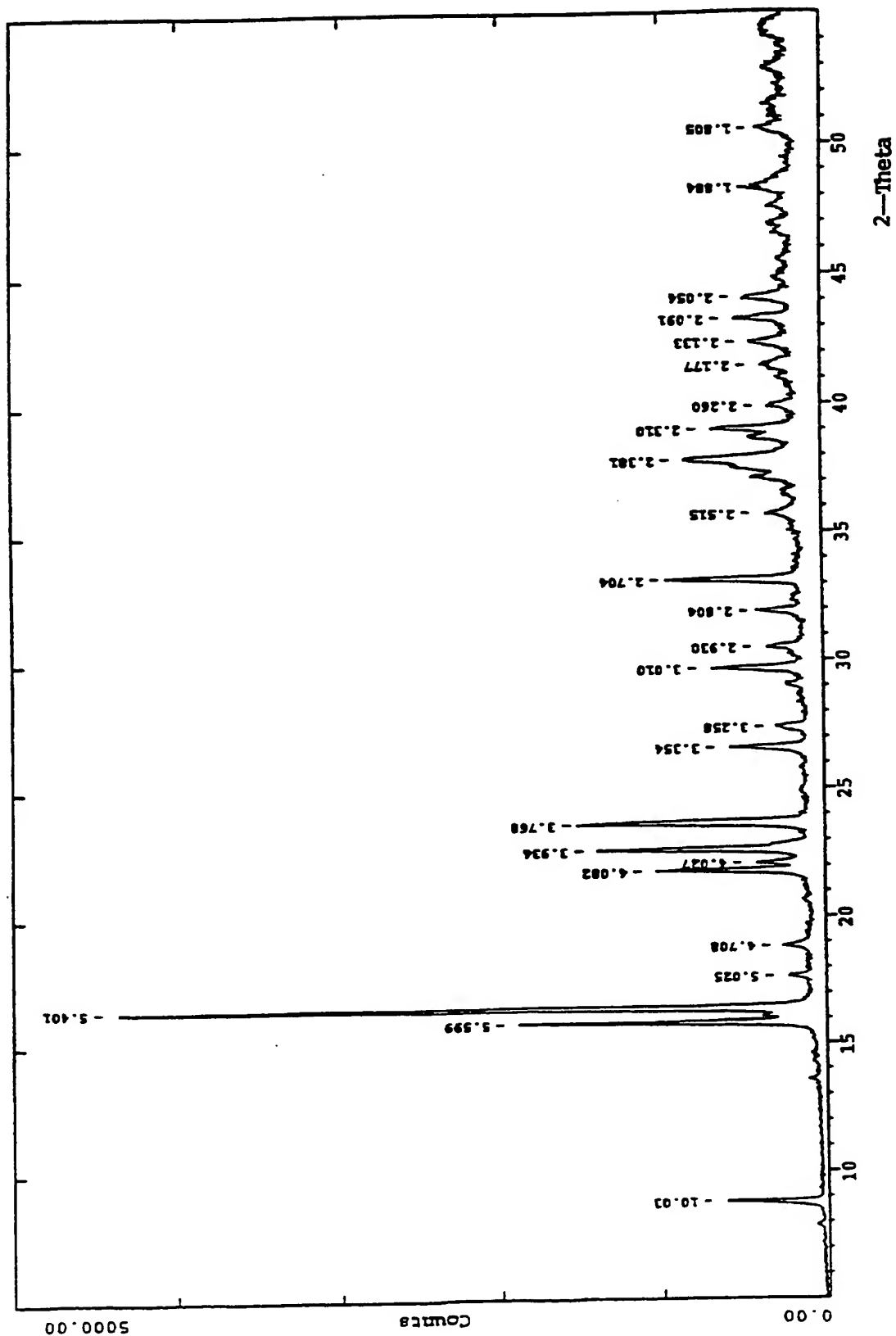


FIG. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/06154

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07F15/06 C07F15/02 C07F19/00 C08G65/10 B01J27/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07F C08G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 755 716 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.) 29 January 1997 cited in the application see the whole document	1-11
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 71, no. 18, 3 November 1969 Columbus, Ohio, US; abstract no. 85646, TRIBUNESCU, P. ET AL: "Structures of zinc, cadmium, nickel, and manganese hyxacyanocobaltates" XP002092914 see abstract & REV. ROUM. CHIM. (1969), 14(4), 463-7 CODEN: RRCHAX, 1969, --- -/--	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 February 1999

Date of mailing of the international search report

19/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/06154

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 0 862 947 A (BASF AG) 9 September 1998 see the whole document -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06154

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 755716	A	29-01-1997	US 5627122 A	06-05-1997
			AU 6065296 A	30-01-1997
			BR 9603146 A	05-05-1998
			CA 2179946 A	25-01-1997
			CN 1147423 A	16-04-1997
			HU 9602014 A	30-06-1997
			JP 9031185 A	04-02-1997
			US 5780584 A	14-07-1998
EP 862947	A	09-09-1998	DE 19709031 A	10-09-1998
			CA 2228651 A	06-09-1998
			JP 10277398 A	20-10-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

tr. ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06154

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07F15/06 C07F15/02 C07F19/00 C08G65/10 B01J27/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07F C08G B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 755 716 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.) 29. Januar 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-11
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 71, no. 18, 3. November 1969 Columbus, Ohio, US; abstract no. 85646, TRIBUNESCU, P. ET AL: "Structures of zinc, cadmium, nickel, and manganese hyxacyanocobaltates" XP002092914 siehe Zusammenfassung & REV. ROUM. CHIM. (1969), 14(4), 463-7 CODEN: RRCHAX, 1969, --- -/-	1-6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Februar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinkel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06154

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 0 862 947 A (BASF AG) 9. September 1998 siehe das ganze Dokument -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06154

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 755716	A	29-01-1997	US	5627122 A	06-05-1997
			AU	6065296 A	30-01-1997
			BR	9603146 A	05-05-1998
			CA	2179946 A	25-01-1997
			CN	1147423 A	16-04-1997
			HU	9602014 A	30-06-1997
			JP	9031185 A	04-02-1997
			US	5780584 A	14-07-1998
EP 862947	A	09-09-1998	DE	19709031 A	10-09-1998
			CA	2228651 A	06-09-1998
			JP	10277398 A	20-10-1998